

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07020631 A**

(43) Date of publication of application: **24.01.95**

(51) Int. Cl.
G03F 7/027
G03F 7/028
G03F 7/38
G03F 7/40

(21) Application number: **05183568**

(71) Applicant: **TAIYO INK MFG LTD**

(22) Date of filing: **30.06.93**

(72) Inventor: **SUZUKI MORIO**

(54) **PHOTOSENSITIVE THERMOSETTING RESIN
COMPOSITION AND METHOD FOR FORMING
SOLDER MASK**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a photosensitive thermosetting resin composition not gelling during and after production of the photosensitive resin and superior in storage stability and capable of forming a cured film superior in various characteristics, especially, close adhesiveness, and resistance to chemicals, and the method for forming a solder mask for a printed circuit board.

CONSTITUTION: The photosensitive thermosetting resin composition comprises (A) a photosensitive resin having an acid value of 40-120mgKOH/g and obtained by allowing (meth)acrylic acid to react with a copolymer of hydroxyalkyl (meth)acrylate having a primary hydroxyl group and alkyl (meth)acrylate and glycidyl (meth)acrylate, and allowing polybasic anhydride to react with this product, (B) a photopolymerization initiator, (C) a diluent, and (D) an epoxy resin. The solder mask is formed by coating a printed substrate having a circuit with this resin

composition, temporarily drying it, selectively exposing it to active rays through a photomask, developing the unexposed parts with an aqueous dilute solution of alkali to form a resist pattern, and then curing it by heating, and optionally in addition, subjecting it to ultraviolet curing before or after this heat curing.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

$C=C-CO^H$
H₂

1 4

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-20631

(43)公開日 平成7年(1995)1月24日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/027	5 1 5		
	7/028			
	7/38	7124-2H		
	7/40	7124-2H		

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平5-183568

(22)出願日 平成5年(1993)6月30日

(71)出願人 591021305

太陽インキ製造株式会社

東京都練馬区羽沢二丁目7番1号

(72)発明者 鈴木 守夫

埼玉県比企郡嵐山町大蔵字大谷388番地

太陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

(74)代理人 弁理士 ▲吉▼田 繁喜

(54)【発明の名称】 感光性・熱硬化性樹脂組成物及びソルダーマスク形成方法

(57)【要約】

【目的】 感光性樹脂の製造時及び製造後にゲル化することがなく、保存安定性に優れ、また種々の特性、特に密着性、耐薬品性に優れた硬化膜が得られる感光性・熱硬化性樹脂組成物及びプリント配線板のソルダーマスクの形成方法を提供する。

【構成】 (A) 一級水酸基を有するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとアルキル(メタ)アクリレートとグリシジル(メタ)アクリレートとの共重合体に(メタ)アクリル酸を反応させた後、更に多塩基酸無水物を反応させて得られる酸価40~120mg KOH/gの感光性樹脂、(B) 光重合開始剤、(C) 希釈剤及び(D) エポキシ樹脂を含有する樹脂組成物を、回路形成されたプリント基板上に塗布し、仮乾燥した後、フォトマスクを通して選択的に活性光線により露光し、未露光部を希アルカリ水溶液により現像してレジストパターンを形成し、その後加熱して熱硬化させる。熱硬化前又は後にポストUV硬化を併用できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 一級水酸基を有するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとアルキル(メタ)アクリレートとグリシジル(メタ)アクリレートとの共重合体に(メタ)アクリル酸を反応させた後、更に多塩基酸無水物を反応させて得られる酸価 40～120mg KOH/g の感光性樹脂、(B) 光重合開始剤、(C) 希釈剤、及び(D) エポキシ樹脂を含有することを特徴とする感光性・熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】 前記共重合体の構成モノマーである一級水酸基を有するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートが共重合体中に占める割合がモル比で 10～50% である請求項 1 に記載の感光性・熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】 前記共重合体の構成モノマーであるグリシジル(メタ)アクリレートが共重合体中に占める割合がモル比で 20～60% である請求項 1 又は 2 に記載の感光性・熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】 前記希釈剤が有機溶剤及び／又は多官能性の光重合性モノマーである請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の感光性・熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】 回路形成されたプリント基板上に、前記請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の感光性・熱硬化性樹脂組成物を塗布し、仮乾燥した後、所定の露光パターンを形成したフォトマスクを通して選択的に活性光線により露光し、未露光部を希アルカリ水溶液により現像してソルダーマスクパターンを形成し、その後加熱して熱硬化させることを特徴とするソルダーマスクの形成方法。

【請求項 6】 熱硬化前又は後にさらに活性光線により露光し、ポスト UV 硬化させることを特徴とする請求項 5 に記載のソルダーマスクの形成方法。

【請求項 7】 回路形成されたプリント基板上に、一級水酸基を有するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとアルキル(メタ)アクリレートとグリシジル(メタ)アクリレートとの共重合体に(メタ)アクリル酸を反応させた後、更に多塩基酸無水物を反応させて得られる酸価 40～120mg KOH/g の感光性樹脂とエポキシ樹脂の硬化物から成るソルダーマスクが所定のパターンで形成されてなるプリント配線板。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、感光性・熱硬化性樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、特に密着性、耐薬品性に優れたソルダーマスクの形成に適し、しかも保存安定性に優れた感光性・熱硬化性樹脂組成物に関する。本発明はまた、該組成物を用いてソルダーマスクを形成する方法及びそれによって得られるプリント配線板に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子部品をプリント配線板等に表面実装

する際に行なわれるはんだ付け工程において、不必要な部分にはんだが付着しないように保護し、また外的環境より回路を保護するために用いられるものがソルダーマスクである。ソルダーマスクとしては、プリント配線板の高密度化に伴ない、また環境汚染の問題から、アルカリ現像型の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物が一般的に用いられている。また、特開平 3-289656 号公報には、アルキル(メタ)アクリレートとグリシジル(メタ)アクリレートからなる共重合体にアクリル酸を反応させた後、更に多塩基酸無水物を反応させて得られた感光性樹脂を用いたアルカリ現像可能な液状フォトソルダーレジストが開示されている。しかしながら、前記共重合体とアクリル酸の反応物に多塩基酸無水物を反応させた感光性樹脂は、製造時又は製造後経時的に増粘又はゲル化し易く、保存安定性に欠け、また硬化膜の密着性、耐薬品性が劣るという問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の主たる目的は、感光性樹脂の製造時及び製造後にゲル化することがなく、保存安定性に優れ、また種々の特性、特に密着性、耐薬品性に優れた硬化膜が得られる感光性・熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。さらに本発明の目的は、液状フォトソルダーマスクの基本特性であるタック性、光硬化性、現像性、密着性、耐薬品性、はんだ耐熱性、電気絶縁性、耐食性に優れた感光性・熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、上記感光性・熱硬化性樹脂組成物を、回路形成されたプリント基板上にコーティングし、仮乾燥を行ないタックフリーの塗膜を得た後、活性光線により選択的に露光し、未露光部を希アルカリ水溶液により現像することができ、その後熱硬化して、あるいはさらに、熱硬化前又は後にポスト UV 硬化を併用することによりソルダーマスクを形成することができる方法を提供することにある、さらに、このような方法により、特に密着性、耐薬品性等の特性に優れたソルダーマスクが所定のパターンで形成されたプリント配線板を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するために、本発明によれば、(A) 一級水酸基を有するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとアルキル(メタ)アクリレートとグリシジル(メタ)アクリレートとの共重合体に(メタ)アクリル酸を反応させた後、更に多塩基酸無水物を反応させて得られる酸価 40～120mg KOH/g の感光性樹脂、(B) 光重合開始剤、(C) 希釈剤、及び(D) エポキシ樹脂を含有することを特徴とするアルカリ現像可能な感光性・熱硬化性樹脂組成物が提供される。また本発明によれば、回路形成されたプリント基板上に、上記感光性・熱硬化性樹脂組成物を塗布し、仮乾燥した後、所定の露光パターンを形成したフ

フォトマスクを通して選択的に活性光線により露光し、未露光部を希アルカリ水溶液により現像してソルダーマスクパターンを形成し、その後加熱して熱硬化させることを特徴とするソルダーマスクの形成方法も提供される。本発明の一つの態様においては、熱硬化前又は後にさらに活性光線により露光し、ポストUV硬化させることもできる。このような方法により、回路形成されたプリント基板上に、一級水酸基を有するヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとアルキル（メタ）アクリレートとグリシジル（メタ）アクリレートとの共重合体に（メタ）アクリル酸を反応させた後、更に多塩基酸無水物を反応させて得られる酸価40～120mg KOH/gの感光性樹脂とエポキシ樹脂の硬化物から成るソルダーマスクが所定のパターンで形成されてなるプリント配線板が得られる。

【0005】

【発明の作用及び効果】本発明者は、前記した課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、前記共重合体に（メタ）アクリル酸を反応させた後、更に多塩基酸無水物を反応させて得られる酸価40～120mg KOH/gの感光性樹脂（A）、光重合開始剤（B）、希釈剤（C）、エポキシ樹脂（D）、及び必要に応じてエポキシ樹脂用硬化剤を含有してなるアルカリ現像可能な感光性・熱硬化性樹脂組成物が、樹脂の保存安定性に優れ、またこれをプリント基板上に塗布し仮乾燥した後にタック性に優れた塗膜が得られ、これが光硬化性、希アルカリ水溶液による現像性に優れると共に、その後さらに熱硬化あるいは熱硬化の前又は後にさらにUV硬化を行うことによって、密着性、耐薬品性、はんだ耐熱性、電気絶縁性、耐電食性等に優れたソルダーマスクが得られることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0006】すなわち、本発明の感光性・熱硬化性樹脂組成物は、感光性樹脂（A）のベースポリマーである前記共重合体を構成するモノマーとして、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとアルキル（メタ）アクリレートとグリシジル（メタ）アクリレートとを組み合わせることを最大の特徴とするものであり、このような用い方をすることにより、共重合体のエポキシ基に（メタ）アクリル酸を反応させ、更に多塩基酸無水物を反応させる際、従来の共重合体タイプの感光性樹脂のようにエポキシ基と（メタ）アクリル酸との反応により生じた二級水酸基との反応ではなく、主として前記共重合体の構成単位であるヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの一級水酸基と優先的に反応するため反応が速く、ゲル化の原因となる副反応が起こり難く、保存安定性の良い樹脂が得られる。しかも、低温で短時間に反応させることができるため、感光性樹脂の製造が簡単である。また、エポキシ基と（メタ）アクリル酸との反応により生成した二級水酸基をほとんど残すことができ、こ

の残った水酸基により、銅（プリント配線板の回路）との密着性が向上し、またその結果、耐薬品性までも向上させることができる。このように、本発明の感光性・熱硬化性樹脂組成物は、従来のアルカリ現像型の組成物の特性を有することはもとより、感光性樹脂及びそれを含有する組成物の保存安定性に優れると共に、塗膜のタック性、光硬化性及び現像性に優れるという特徴を有している。また、このような感光性・熱硬化性樹脂組成物を用いて形成されたソルダーマスクは、前記したようなソルダーマスクとして必要な諸特性を有することはもとより、特に密着性、耐薬品性に優れるという利点を有する。

【0007】

【発明の態様】以下、本発明の各種態様についてさらに詳しく説明する。まず、感光性樹脂（A）のベースポリマーである前記共重合体は、モノマーとして前記したようにヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、アルキル（メタ）アクリレート及びグリシジル（メタ）アクリレートをを用い、これらを公知の方法、例えば溶液重合法等により共重合することにより得られる。前記共重合体の第1のモノマーであるヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートは、アクリル酸もしくはメタアクリル酸のヒドロキシアルキルエステルであり、ここでヒドロキシアルキル基は一級水酸基を有する炭素数1～6の脂肪族炭化水素基である。前記発明の作用の説明で述べたように、本発明においては、前記共重合体に（メタ）アクリル酸を反応させた後、更に多塩基酸無水物を反応させる際の反応のし易さの点で、一級の水酸基を有するヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを前記共重合体のモノマーの1つとして選定使用する。このような一級水酸基を有するヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの代表例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。該ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートが前記共重合体中に占める割合は、モル比で10～50%、好ましくは15～30%である。10モル%未満では、感光性樹脂の必要な酸価40～120mg KOH/gを得るために必要な多塩基酸無水物を付加する際に反応時間が長く必要になるので好ましくない。一方、50モル%を越えた場合、感光性樹脂の合成反応がスムーズにいかないのが好ましくない。

【0008】前記共重合体の第2のモノマーであるアルキル（メタ）アクリレートは、アクリル酸もしくはメタアクリル酸のアルキルエステルであり、ここでアルキル基は炭素数1～6の脂肪族炭化水素基である。該アルキル（メタ）アクリレートとしては、アクリル酸またはメタアクリル酸のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ヘキシル等のエステルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。アルキル（メタ）アクリレ

ートが共重合体中に占める割合は、モル比で10～70%、好ましくは30～50%であることが望ましいが、他のモノマーのモル比によって規制される。

【0009】前記共重合体の第3のモノマーとしては、グリシジルアクリレート及び／又はグリシジルメタクリレートが用いられる。前記共重合体中に占めるグリシジル（メタ）アクリレートの割合は、モル比で20～60%、好ましくは30～50%である。20モル%未満では、光硬化性が低下するので好ましくない。一方、60モル%を越えた場合には、感光性樹脂の合成反応がスムーズにいかないのが好ましくない。

【0010】前記第1～第3のモノマーを共重合することによって得られる共重合体の重合度は、重量平均分子量として、10,000～60,000の範囲が好ましい。重量平均分子量が10,000未満ではタック性が低下し、一方、60,000を超えた場合には現像性が低下し易いので好ましくない。なお、本発明においては、前記第1～第3のモノマー以外にも、さらにスチレン、メチルスチレン等のビニル化合物も特性に影響のない範囲で使うことができる。

【0011】前記共重合体に（メタ）アクリル酸を反応させた後、更に多塩基酸無水物を反応させることにより、本発明の感光性樹脂（A）が得られる。多塩基酸無水物としては、ヘキサヒドロフタル酸、3-メチルヘキサヒドロフタル酸、4-メチルヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、フタル酸、コハク酸、3-エチルヘキサヒドロフタル酸、4-エチルヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、3-メチルテトラヒドロフタル酸、4-メチルテトラヒドロフタル酸、3-エチルテトラヒドロフタル酸、4-エチルテトラヒドロフタル酸などの無水物があり、これ等を単独又は組み合わせて使うことができる。得られる感光性樹脂（A）の酸価は、40～120mg KOH/gの範囲が好ましい。酸価が40mg KOH/gより小さい場合にはアルカリ溶解性が悪くなり、逆に120mg KOH/gより大きすぎると、硬化膜の耐アルカリ性、電気特性等のソルダーマスクとしての特性を下げる要因となるので、いずれも好ましくない。

【0012】前記光重合開始剤（B）としては、アセトフェノン類、アントラキノン類、チオキサントン類、ケタール類、ベンゾフェノン類又はキサントン類等があり、これら公知慣用の光重合開始剤を単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。また、かかる光重合開始剤は、安息香酸系又は第3級アミン系など公知慣用の光重合促進剤の1種あるいは2種以上と組み合わせて用いることができる。これらの光重合開始剤の使用割合は、前記感光性樹脂（A）100重量部に対して2～40重量部、好ましくは5～25重量部の割合である。光重合開始剤の使用量が、上記範囲より少ない場合、光硬化性が悪くなり、一方、多い場合は、ソルダーマスクと

しての特性が低下するので好ましくない。

【0013】前記希釈剤（C）としては、有機溶剤及び／又は光重合性多官能モノマーを使用することができる。有機溶剤としては、ケトン類、セロソルブ類、カルビトール類、セロソルブアセテート類、カルビトールアセテート類、プロピレングリコールエーテル類、ジプロピレングリコールエーテル類、プロピレングリコールエーテルアセテート類、芳香族炭化水素類などがあり、これ等を単独又は2種類以上組み合わせて使うことができ、使用割合は、前記感光性樹脂（A）100重量部に対して30～300重量部である。光重合性多官能モノマーとしては、トリエチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、グリセリントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどのアクリレート類及び上記アクリレートに対応するメタクリレート類がある。これ等の光重合性多官能モノマーの使用割合は、タック性の観点から感光性樹脂（A）100重量部に対し100重量部以内が好ましい。

【0014】前記エポキシ樹脂（D）としては、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールS型、ビスフェノール型、ビスフェノール型、N-グリシジル型、ビスフェノールAのノボラック型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、水添ビスフェノールA型など公知慣用のエポキシ樹脂を単独または2種類以上組み合わせて用いることができる。これらの熱硬化性成分としてのエポキシ樹脂の使用割合は感光性樹脂（A）100重量部に対して20～90重量部が好ましい。

【0015】また、ソルダーマスクの密着性、硬度、はんだ耐熱性等の特性を上げる目的で、必要に応じて硫酸バリウム、クレー、タルク、シリカなどの公知慣用の充填剤が使用できる。さらに必要に応じて公知慣用の着色顔料、熱重合禁止剤、増粘剤、潜在性のエポキシ硬化剤、酸化防止剤、消泡剤、レベリング剤、カップリング剤等が使用できる。さらに必要に応じて、感光性樹脂であるカルボキシル基含有のノボラック型エポキシアクリレートを光硬化性、タック性を低下させない範囲で使うことができ、また熱硬化性樹脂であるメラミン樹脂、ブロックイソシアネート、オキサゾリン樹脂等もタック性や現像性を低下させない範囲で使うことができる。

【0016】このようにして得られた感光性・熱硬化性樹脂組成物の粘度を調整し、回路形成されたプリント基板にスクリーン印刷法、カーテンコーティング法、スプレーコーティング法、ロールコーティング法等の方法に

より塗布し、例えば60～100℃の温度で仮乾燥することにより組成物中に含まれる有機溶剤を揮発し、タックフリーの塗膜を形成できる。その後、所定の露光パターンを形成したフォトマスクを通して選択的に活性光線により露光し、未露光部を希アルカリ水溶液により現像してソルダーマスクパターンを形成できる。その後、例えば140～180℃の温度に加熱して熱硬化させることにより、密着性、はんだ耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性、耐電食性等に優れたソルダーマスクが形成される。またさらに、熱硬化前又は後にポストUV硬化を行なうことにより、諸特性をさらに向上させることができる。

【0017】上記現像に用いるアルカリ水溶液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などのアルカリ水溶液が使用できる。また、光硬化させるための照射光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ又はメタルハライドランプなどが適当である。また、レーザー光線なども露光用活性光線として利用できる。その他、電子線、α線、β線、γ線、X線、中性子線なども利用可能である。

【0018】

【実施例】以下、実施例、比較例及び試験例を示して本発明についてさらに具体的に説明する。尚、部及び%とあるのは特に断りのない限り全て重量基準である。

【0019】合成例1

ヒドロキシエチルメタクリレート	26部
メチルメタクリレート	40部
グリシジルメタクリレート	57部
ベンゾイルパーオキサイド	2部

上記混合物を100℃に加熱したカルビトールアセテート185部中に2時間かけて滴下し、同温度で8時間保持して、重量平均分子量約25,000のアクリル共重合体を得た。次いで、得られたアクリル共重合体にアクリル酸29部、テトラエチルアンモニウムブロマイド0.2部及びハイドロキノン0.02部を加え、95℃

で8時間反応せしめ、その後液温を70℃まで下げた後、テトラヒドロフタル酸無水物31部を加え、8時間反応せしめ、酸価64の感光性樹脂(A-1)の固形分50%の溶液(S-1)を得た。

【0020】合成例2

ヒドロキシエチルメタクリレート	33部
メチルメタクリレート	30部
グリシジルメタクリレート	57部
スチレン	5部
ｔ-ブチルパーベンゾエート	3部

上記混合物を120℃に加熱したカルビトールアセテート150部とソルベントナフサ50部の混合溶剤に滴下し、合成例1と同様の方法で重量平均分子量約20,000のアクリル共重合体を得た。次いで、得られたアクリル共重合体にアクリル酸29部、ベンジルジメチルアミン0.5部及びハイドロキノン0.03部を加え、90℃で12時間反応せしめ、その後液温を80℃まで下げた後、テトラヒドロフタル酸無水物46部を加え、6時間反応せしめ、酸価86の感光性樹脂(A-2)の固形分51%の溶液(S-2)を得た。

【0021】比較合成例3

メチルメタクリレート	60部
グリシジルメタクリレート	57部
アゾビスイソブチロニトリル	2.5部

上記混合物を110℃に加熱したカルビトールアセテート190部中に2時間かけて滴下し、同温度で8時間保持して、重量平均分子量約30,000のアクリル共重合体を得た。次いで、得られたアクリル共重合体にアクリル酸29部、ベンジルジメチルアミン0.5部及びハイドロキノン0.03部を加え、90℃で12時間反応せしめ、更にテトラヒドロフタル酸無水物46部を混合し、100℃に昇温し、8時間反応せしめ、酸価88の感光性樹脂(A-3)の固形分50.5%の溶液(S-3)を得た。

【0022】実施例1

[感光性樹脂組成物]

感光性樹脂溶液S-1	60部
イルガキュア907 (チバガイギー社製光重合開始剤)	6部
ジシアンジアミド	0.3部
硫酸バリウム	30部
フタロシアニングリーン	0.7部
ジメチルポリシロキサン	1部
微粉シリカ	2部
合計	100部

[エポキシ樹脂組成物]

トリグリシジルイソシアヌレート	30部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	15部
カルビトールアセテート	15部
硫酸バリウム	40部

合計

感光性樹脂組成物：エポキシ樹脂組成物＝7：3の比率に混合して感光性・熱硬化性樹脂組成物C-1を製造した。

【0023】実施例2

実施例1において、感光性樹脂溶液S-1を合成例2で得られた感光性樹脂溶液S-2に変更した以外は、同様の感光性樹脂組成物及びエポキシ樹脂組成物を同じ比率で混合して感光性・熱硬化性樹脂組成物C-2を製造した。

【0024】比較例1

実施例1において、感光性樹脂溶液S-1を比較合成例3で得られた感光性樹脂溶液S-3に変更した以外は、同様の感光性樹脂組成物及びエポキシ樹脂組成物を同じ比率で混合して感光性・熱硬化性樹脂組成物C-3を製造した。

【0025】試験例1（感光性樹脂溶液の安定性）

上記各合成例で得られた感光性樹脂溶液を20℃で保管して保存安定性を調べたところ、比較合成例3で得られた感光性樹脂溶液S-3は約1ヶ月後にゲル化したが、合成例1及び2で得られた感光性樹脂溶液S-1及びS-2は2ヶ月で約10%以内の増粘であった。

【0026】試験例2（現像性試験）

上記各実施例及び比較例で得られた感光性・熱硬化性樹脂組成物を、銅箔基板上にスクリーン印刷で全面塗布し、80℃で乾燥時間を各々5分間隔で変えて仮乾燥した基板を用意する。これら種々の時間仮乾燥した基板の現像性（現像可能な最長乾燥時間）を調べた。なお、現像は、基板に所定のソルダーマスクパターンを形成したネガフィルムを密着させ、メタルハライドランプ（オーク製作所製HMW-680C、出力7kW）により露光（光量500mJ/cm²）した後、1wt%の炭酸ソーダ水溶液により行なった。

【0027】試験例3（光硬化性試験）

上記各実施例及び比較例で得られた感光性・熱硬化性樹脂組成物を、銅箔基板上にスクリーン印刷で全面塗布し、80℃で30分間仮乾燥した基板を用意する。この基板にステップタブレット（イーストマンコダック社製T-14）を密着させ、メタルハライドランプ（オーク製作所製HMW-680C、出力7kW）により露光

100部

（光量500mJ/cm²）し、1wt%炭酸ソーダ水溶液により1分間現像した時の残存段数を調べた。

【0028】また、上記各実施例及び比較例で得られた感光性・熱硬化性樹脂組成物を、パターン形成された銅箔基板上にスクリーン印刷で全面塗布し、80℃で30分間乾燥した。この基板に所定のソルダーマスクパターンを形成したネガフィルムを密着させ、メタルハライドランプ（オーク製作所製HMW-680C、出力7kW）により露光（光量500mJ/cm²）し、1wt%炭酸ソーダ水溶液で現像し、パターン形成した。この基板を、150℃で60分間熱硬化し、評価基板を作製し、以下の諸特性について調べた。

【0029】試験例4（密着性）

JIS D-0202の試験法に従って、それぞれの評価基板にゴバン目状にクロスカットを入れ、次いでセロファンテープによるピーリング試験後の剥れの状態を目視により以下の基準で判定した。

○・・・100/100

△・・・50/100～90/100

×・・・0/100～50/100

【0030】試験例5（耐酸性）

それぞれの評価基板を10重量%の硫酸水溶液中に、20℃で30分間浸漬させたのちの塗膜の状態と密着性とを以下の基準により総合的に判定評価した。

○・・・変化が認められないもの

△・・・変化しているもの

×・・・塗膜が膨潤して脱落したもの

【0031】試験例6（はんだ耐熱性）

ロジン系フラックスを塗布した評価基板を、予め260℃に設定したはんだ槽に30秒間浸漬し、トリクロロエタンでフラックスを洗浄した後、目視によるレジスト層の膨れ・剥がれ・変色について評価した。判定基準は以下のとおりである。

○・・・変化が認められないもの

△・・・変化したもの

×・・・塗膜に膨れ・剥がれ・変色のあるもの

【0032】上記試験例2～6の結果を表1にまとめて示す。

【表1】

感光性・熱硬化性樹脂組成物	C-1	C-2	C-3
現像性（80℃における現像可能な最長乾燥時間）	80分	80分	50分
光硬化性（ステップタブレットの残存段数）	8	8	7
密着性 （JIS D-0202）	○	○	○～△
耐酸性 （10%硫酸、30分）	○	○	△
はんだ耐熱性 （260℃、30秒）	○	○	○